

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.П.Яремій, Л.С.Яблонь

## Структурні перетворення в La,Ga-заміщених ФГП, обумовлені дією лазерного опромінення

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна e-mail l\_yablon@yahoo.com

У роботі представлені результати досліджень структури приповерхневих шарів La, Ga-заміщених ферит-гранатових плівок, імплантованих іонами фтору з енергією 90 кеВ, дозами  $2 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$  та  $1 \cdot 10^{14}$  іон/см<sup>2</sup>, підданих лазерному опроміненню як з імплантованої, так і з неімплантованої сторін. Обчислено профілі відносної зміни міжплощинної відстані при даних дозах опромінення та різній геометрії опромінення; визначено домінуючі механізми впливу лазерного опромінення на поведінку радіаційних дефектів. Встановлено залежності кристалічної структури імплантованих ФГП від геометрії лазерного опромінення.

**Ключові слова:** ферит-гранатові плівки; іонна імплантація, радіаційні дефекти, лазерне опромінення

Стаття поступила до редакції 07.11.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

### Вступ

Система дефектів у твердому тілі, істотно впливаючи на його властивості, являється досить чутливою до різноманітних зовнішніх впливів, зокрема до лазерного опромінення. Внаслідок високого темпу введення енергії при лазерному опроміненні у відповідне середовище вдається істотно впливати на швидкість дифузійних процесів, релаксацію пружних напруг, рух дислокацій, що є досить актуальним для іонно-імплантованих ферит-гранатових плівок (ФГП). Еволюція вказаних процесів суттєво залежить від співвідношення між енергією кванта лазерного випромінювання  $h\nu$  і шириною забороненої зони монокристалічних ФГП  $E_g$ . Так, у випадку фундаментального поглинання ( $h\nu > E_g$ ) лазерне випромінювання поглинається у тонкому, порядку  $\alpha^{-1}$  см, приповерхневому шарі опроміненого зразка, де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання, отже характер структурних перетворень в опроміненому зразку, в основному, визначається ступінню нагріву даного шару і величиною градієнта температури, напрямленого вглиб кристалу. При  $h\nu < E_g$  механізм поглинання падаючого випромінювання, в основному, визначається наявністю в монокристалічних плівках дефектів різної природи, які мають значний коефіцієнт поглинання, явищами ударної і багатофотонної іонізації. У випадку, коли  $h\nu \sim E_g$ , динаміка поглинання сильно залежить від ефектів, які приводять до зміни коефіцієнта поглинання. 120

### І. Об'єкти та методи дослідження

З метою усунення утворених в результаті іонного опромінення радіаційних дефектів [1], підвищення термостабільності структури, часткового зняття механічних напруг а, відповідно, покращення магнітних характеристик [2], La,Ga-заміщені ФГП піддавалися опроміненню імпульсами YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера, що працював у режимі модульованої добротності з енергією випромінювання в імпульсі  $E = 0,04$  Дж, тривалістю імпульсу  $\tau = 15$  нс та частотою слідування імпульсів  $f = 56$  Гц. Тривалість опромінення змінювалась в межах 25–35 с. Плівки опромінювались лазером як з імплантованої, так і з протилежної сторони.

Структура лазерно опромінених La,Ga-заміщених ФГП, імплантованих іонами фтору, досліджувалась методами рентгеноструктурного аналізу з використанням математичного моделювання. Криві дифракційного відбивання (КДВ) були одержані методом двокристалічної рентгенівської спектроскопії на установці ДРОН-2.0 в симетричній геометрії Брега, відбиваюча площина <444>, з використанням Cu-K $\alpha$ -випромінювання.

КДВ досліджуваних зразків аналізували на основі динамічної теорії дифракції рентгенівських променів [15]. За КДВ розраховано профілі відносної зміни міжплощинної відстані іонно-імплантованого шару до і після лазерної обробки з глибиною. Загальний вигляд вказаних профілів, як і в роботі [16], вибрався у вигляді асиметричної гаусіани.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

З огляду на те, що для досліджуваних плівок  $hc/\lambda < E_g$  ( $\lambda = 1,06$  мкм – довжина хвилі лазерного випромінювання,  $E_g = 2,8$  еВ – ширина забороненої зони), енергія лазерного випромінювання поглинається в основному недоскональностями кристалічної структури, сформованими як в процесі росту плівок ферит-гранату, так і генерованими іонною імплантацією. Очевидно, що концентрація дефектів в іонно-імплантованому шарі ФГП на декілька порядків більша, ніж у неімплантованому, а отже, ефект дії лазерного опромінення найбільш повно проявляється саме в цьому шарі.

Той факт, що плівка є прозорою для лазерного випромінювання, ( $hc/\lambda < E_g$ ) дозволяє опромінювати імплантований шар і з неімплантованої сторони, що, як відомо [3], дає відповідні переваги з точки зору енергетичної ефективності процесу та виключає вплив навколишнього середовища.

Лазерне опромінення стимулює протікання дифузійних та рекомбінаційних процесів, і таким чином відбувається часткове або повне усунення утворених в результаті іонного опромінення радіаційних дефектів, як із-за рекомбінації ближніх пар (найбільш ймовірно кисень-аніонна вакансія), так і внаслідок руху дефектів до поверхні стоку. Питання руху радіаційних дефектів при імпульсному лазерному опроміненні розглядалось в ряді робіт [4-6]. Найбільш ймовірною причиною міграції радіаційних дефектів вважається дифузія, яка може бути обумовлена або надлишковою концентрацією вакансій, або переміщенням радіаційних дефектів у міжвузлях.

При неоднорідному нагріві напрям руху радіаційних дефектів та імплантованих іонів фтору  $\vec{J}$  залежить від співвідношення сил, обумовлених градієнтом температур  $F_T$  і термопружних напруг  $F_G$ . Рух домішок у напівпровідниках при імпульсному лазерному відпалі описано у [7], де показано, що сила, яка діє на атоми, обумовлена значними градієнтами температур і має вид:

$$\vec{F}_T = -\frac{1}{3}\Omega_0 C \left\langle \frac{\sigma_0}{\sigma_I} \right\rangle \nabla T,$$

де  $T$  – температура,  $C$  – теплоємність кристалу,  $\left\langle \frac{\sigma_0}{\sigma_I} \right\rangle$  – усереднене відношення перерізів розсіювання фононів атомами кристалу і домішок,  $\Omega_0$  – елементарний об'єм атома основної речовини,  $\Omega_I$  – елементарний об'єм атома домішки,  $\nabla$  – оператор Пуассона.

Крім того, при наявності термопружних напруг на атоми діє сила:

$$\vec{F}_G = \frac{2(1+\nu)}{3(1-2\nu)} G(\Omega_I - \Omega_0) \Delta \vec{u},$$

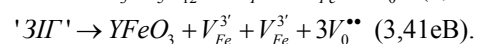
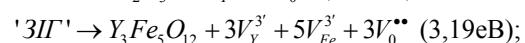
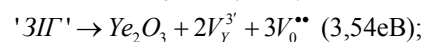
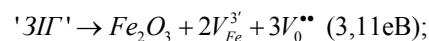
де  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона,  $G$  – модуль зсуву,  $\Delta \vec{u} = \frac{2-(1-\nu)}{1-2\nu} \nabla(\alpha_T T)$  – функція вектора поля зміщень,  $\alpha_T$  – коефіцієнт лінійного термічного розширення кристалу.

Якщо  $F_T > F_G$ , то напрям потоку  $\vec{J}$  протилежно напрямлений до напрямку градієнта температур  $\Delta T$ , а у випадку, коли  $F_T < F_G$ , напрям потоку дефектів залежатиме від знаку різниці  $\Omega_I - \Omega_0$ . Зокрема, при  $\Omega_I > \Omega_0$  напрям  $\vec{J}$  співпадає з напрямом градієнта температури і дефекти рухаються із холодних місць в гарячі. При  $\Omega_I < \Omega_0$  напрям  $\vec{J}$  протилежно напрямлений градієнту температур і дефекти дифундують в протилежному напрямку.

Зважаючи на те, що навіть при найвищій (у нашому випадку) дозі імплантації фтору ( $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>), згідно математичного моделювання, в середньому лише три іони фтору можуть знаходитися в одній з ~400 елементарних комірок, то можливостями займання іонами-імплантантами положень кисню будемо нехтувати. Натомість детальніше розглянемо, активація яких саме дифузійних чи рекомбінаційних процесів може відбуватися при вказаному режимі лазерного опромінення.

На підставі результатів досліджень іонно-імплантованого шару ( $B^+$ ,  $E = 80$  кеВ,  $D = 8 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>) методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії [8] розраховано параметри процесів релаксації різних типів радіаційних дефектів. Обчислені значення енергії активації процесу міграції знаходяться в межах 1,6-3,3 еВ, що приблизно становить половину енергії утворення дефектів в даній структурі [9]. Близькими до вказаних результатів є енергії активації дифузійного зняття напруженого стану ФГП (~2-3 еВ), розраховані з аналізу даних феромагнітного резонансу у роботі [10] для  $Eu, Ga$ :ЗП, підданого високотемпературному відпалу (800-1200°С).

У роботі [17] змодельований процес утворення атомних дефектів у структурі залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) і, виходячи з енергетичних характеристик реакцій дефектоутворення, було визначено найбільш ймовірні дефектні стани. Згідно з цією моделлю енергетично вигідним є утворення розупорядкування за Шоттки :



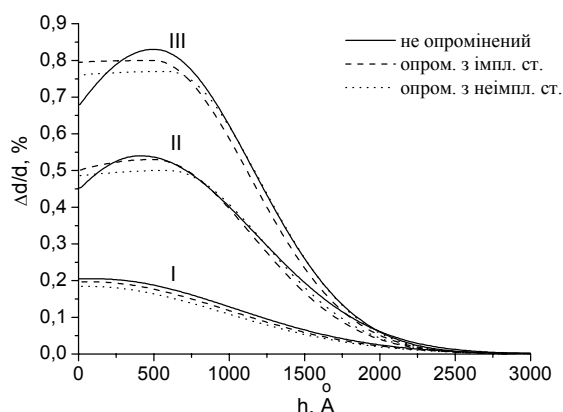
Ймовірним є також існування пари вкоріненій атом – вакансія за реакцією типу:  $'3IG' \rightarrow V_0^{**} + O_i^{\cdot} (3,55eV)$ ; для інших френкелівських пар енергія активації лежить в межах 5-9 еВ, тобто їх появу можна очікувати в околі окремого іонного треку.

При імплантації ФГП іонами фтору переважним типом радіаційних дефектів є френкелівські пари

аніонна вакансія – вкорінений кисень [1]. Приймаючи до уваги значну дифузійну рухливість іонів кисню, а також те, що для YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера  $hc/\lambda = 1,75\text{eV}$ , можна вважати, що при лазерному опроміненні в основному відбувається відновлення аніонної підґратки, тобто має місце анігіляція френкелівських дефектів аніонна вакансія – вкорінений кисень.

Враховуючи той факт, що вибиті іони кисню при відпалі знову будуть займати кисневі вакансії, тобто  $\Omega_l = \Omega_0$ , а відповідно  $F_G = 0$ . Однак, на відміну від розглянутого в [7] випадку рівномірного розподілу домішок по глибині, в даному випадку має місце нерівномірність у розподілі дефектів різних типів по товщині імплантованого шару та відповідного поля напруг. Тому процес лазерного відпалу необхідно розглядати як поступове ускладнення моделі та порівняння одержаних висновків з експериментальними профілями відносної деформації.

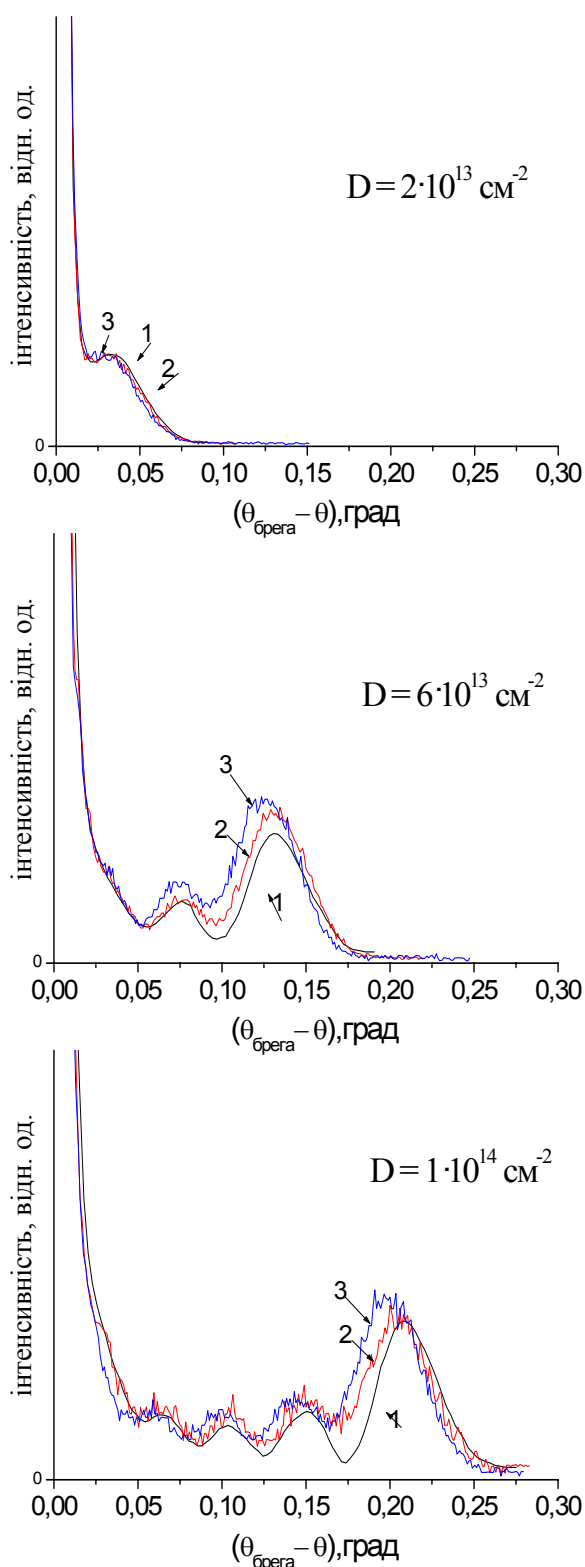
Відпал радіаційних дефектів при відсутності температурного градієнта (наприклад, повільний пічний відпал зразків малого розміру) приводить до руху дефектів в сторону з більшим градієнтом деформації.



**Рис. 1.** Профілі відносної деформації для La,Ga-заміщених плівок, опромінені іонами F<sup>+</sup> дозами: I –  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; II –  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; III –  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  до і після лазерної обробки.

При імплантації іонів фтору при дозах  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  та  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  профіль деформації є немонотонним із спадаючою, практично з однаковою швидкістю в обидва боки від положення максимуму  $R_p$ , деформацією (рис. 1). Відпал матеріалу з таким типом профілю деформації повинен би приводити до зменшення максимальної деформації та розмиття максимуму деформації по обидва боки від максимуму. Однак, вище описані результати не співпадають з профілями, обчисленими на основі експериментальних кривих дифракційного відбивання після лазерного відпалу (рис. 2), тому, очевидно, суттєву роль в даному випадку відіграють особливості дифузії дефектів в різні сторони від точки  $R_p$ .

У роботі [11] при вивченні особливостей термостимульованої дифузії різних елементів у



**Рис. 2.** Фрагменти КДВ від La,Ga-заміщених ЗП, імплантованих іонами F<sup>+</sup> з енергією 90 кеВ і дозами  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , неопромінені (1), опромінені лазером з імплантованої (2) та неімплантованої (3) сторони.

метали доведено, що основним механізмом дифузії міжвузельних атомів та домішок є вакансійний механізм. Про термостимульовану дифузію в ґратках

саме за таким механізмом повідомляється в [12], тому для нашого випадку вакансійний механізм був розглянутий детально.

Згідно моделювання за програмою SRIM-2003, профіль зміщених іонів матриці на  $\sim 50 \text{ \AA}$  зміщений в глибину зразка, порівняно з максимумом профілю вакансій. Щодо порівняння їх кількості в областях з  $h < R_p$  та  $h > R_p$ , то в першій з них вакансій буде більше, бо крім змодельованих (в наближенні бінарних атом-атомних зміщень) там будуть присутні також дефекти, утворені за рахунок локальної аморфізації приповерхневих ділянок  $\sim 100 \text{ \AA}$  [13].

Таким чином, дефекти, наприклад вибиті іони матриці, будуть рухатися до поверхні, зменшуючи цим самим значення максимальної деформації та градієнта деформації в області з  $h < R_p$ , тобто при лазерному відпалі одним із визначальних факторів руху дефектів є деформаційний градієнт.

Вказаний механізм пояснює зміну профілю деформації для доз  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  та  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  після лазерного опромінення. Однак, відмінність між профілями деформації зразків, опромінених з різних сторін (з сторони імплантованого шару та з сторони підкладки), вказує на наявність температурного градієнта.

Температурні градієнти в іонно-імплантованих шарах ФГП можуть виникати як за рахунок втрати інтенсивності лазерного випромінювання внаслідок його поглинання при проходженні через дефектний іонно-імплантований шар, так із-за того, що максимальна кількість дефектів розміщена в глибині порушеного шару. Це приводить до нерівномірного розподілу температури по товщині порушеного шару та максимального нагрівання зразка в області з  $h \approx R_p$ . Внаслідок цього з обох сторін шару з максимальною кількістю дефектів появляються протилежно напрямлені градієнти температури (обумовлені вище названими причинами), які стимулюють дифузію і, відповідно, нейтралізацію дефектів (головним чином вибитих іонів кисню по аніонних вакансіях), що, як видно з рис. 1, призводить до зменшення величини відносної деформації.

У випадку опромінення плівки з неімплантованої сторони градієнти температур, обумовлені обома вище вказаними причинами, напрямлені вглиб плівки; при цьому напрям руху радіаційних дефектів протилежний до напрямку градієнта температур [7]. Співпадання напрямів градієнтів деформації та температури при такій геометрії лазерного опромінення приводить до інтенсифікації руху дефектів до поверхні та їх релаксації, що проявляється в більш істотному

зменшенні деформації при даному способі лазерного опромінення (рис. 1).

Щодо зразка, опроміненого дозою в  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  та областей з  $h > R_p$  у розглянутих вище зразках, то в них відсутній принаймні один з визначальних факторів, які сприяють інтенсивному руху дефектів: у першому випадку ( $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) практично відсутній градієнт деформації, а у другому ( $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  для  $h > R_p$ ) – ми маємо малу концентрацію вакансій. Таким чином, у вказаних вище випадках лазерне опромінення сприяє тільки релаксації скорельованих пар Френкеля, вибитий атом та вакансія в яких розміщені на малій відстані, і, відповідно, це приводить до менш помітного зменшення деформації в іонно-імплантованому шарі. Вказані висновки підтверджуються даними роботи [14], згідно яких фтор має здатність дифундувати до поверхні і, відповідно, спричиняти описані вище процеси.

## Висновки

Встановлено, що при лазерному опроміненні ФГП відбувається зменшення максимального значення деформації та її градієнта зі сторони поверхні. Це пояснюється, перш за все, рухом дефектів до поверхні плівки, тобто при лазерному опроміненні визначальним фактором руху та релаксації дефектів є градієнт температури, який стимулює дифузію дефектів.

Показано, що опромінення ФГП зі сторони протилежної до імплантованого шару є більш ефектним, оскільки в даному випадку концентрація радіаційних дефектів на шляху лазерного променя до шару з максимальною кількістю дефектів значно менша, ніж у випадку опромінення з імплантованої сторони, а отже, у вказаному шарі при незмінній енергії лазерного імпульсу поглинається значно більша енергія.

**Остафійчук Б.К.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, ректор Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;  
**Будзуляк І.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Яремій І.П.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Яблонь Л.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики.

- [1] Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, Л.С. Яблонь, І.П. Яремій, Б.І. Яворський Залежність ступеня деформації LaGa-заміщених ферит-гранатових плівок від дози іонної імплантації // *ФХТТ*, 3(41), сс. 687-692 (2002).  
 [2] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.М. Гасюк, Л.С. Яблонь Лазерна модифікація La,Ga-заміщених ФГП, імплантованих іонами фтору // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 3(4), сс. 901-907 (2005).

- [3] В.И. Фистуль, А.М. Павлов. Лазерная имплантация примесей в кремний // Физика и техника полупроводников. **17**(5), сс.854-858 (1983).
- [4] И.Б. Хайбуллин, Е.И. Штырков, М.М. Зарипов и др. Отжиг ионно-легированных слоев под действием лазерного излучения. ВИНТИ, М. Деп. №2661-74, 32 с.
- [5] Marquardt C.L., Giuliani J.F., Fraser F.M. Observation of Impurity Migration in Laser-Damaged Junction Devices // Rad. Eff, **23**(2), pp.135-139 (1974).
- [6] Л.С. Яблонь, И.М. Будзуляк, Б.К. Остафийчук, Я.Т. Соловко. Поведение примесной подсистемы LaGa-замещенных феррит-гранатов, вызванное действием лазерного облучения: *Mat. IV International Conference Neet-2005 "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation"*. – Zakopane, Poland, pp.158-159 (2005).
- [7] В.П. Воронков, Г.А. Гурченко. Диффузия примеси в полупроводниках при импульсном лазерном отжиге // ФТП, **24**(10). сс. 1831-1834 (1990).
- [8] В.О. Коцюбинський. Релаксационні процеси в іонно-імплантованих монокристалічних ферит-гранатових плівках: *Автореферат дис. ... канд. фіз.-мат. наук.* – Івано-Франківськ, 19 с. (2002).
- [9] Б.К. Остафийчук, В.М. Пыльпив, А.И. Сенкевич и др. Структурные и спектральные исследования имплантированного бором железо-иттриевого граната // *Письма в ЖТФ*, **14**(5), сс. 466-469 (1988).
- [10] D.C. Cronmeyer, E.A. Giess, E. Kloholm and other. Annealing of LPE Garnet Films // *AIP Conf. Proc.*, (5), pp. 115-119 (1971).
- [11] Б.К. Остафийчук, П.І. Мельник. Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах. Плай, Івано-Франківськ. 220 с. (1999).
- [12] Т.Д. Джафаров Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. Энергоиздат, М. 288 с. (1991).
- [13] Б.К. Остафийчук, В.М. Ткачук, О.М. Ворончак. О возможном механизме аморфизации поверхности феррит-гранатовых пленок вследствие ионной имплантации // *Металлофизика и новейшие технологии*, – **16**(8), сс. 51-54 (1994).
- [14] Б.К. Остафийчук. Структура і магнітні властивості іонно-імплантованих епітаксіальних ферит-гранатових плівок: *Автореф. дис. ... доктора фіз.-мат. наук.* Київ, 37 с. (1993).
- [15] А.М. Афанасьев, В.Г. Кон Внешний фотоэффект при дифракции рентгеновских лучей в кристаллах с нарушенным поверхностным слоем // *Журн. эксперим. и теор. физ.*, **74**(1), сс. 300-313 (1978).
- [16] G. Balestrino, S. Lagomarsino, E. Milani, P. Gerard et al. Reconstruction mechanism in ion-implanted yttrium-iron garnet films // *J.Appl.Phys.*, **63**(8), pp. 2751-2755 (1988).
- [17] H. Donnerberg, C.R.A. Catlow. Atomistic Computer Simulation of Ittrium Iron Garnet as an Approach to Materials Defect Chemistry: I. Intrinsic defects // *J. Phys.: Condens. Matter.*, **5**, pp. 2947-2960 (1993).
- [18] З.Ф. Томашик, Н.В. Кусяк, В.Н. Томашик. Химическое травление InAs, InSb, GaAs в растворах системы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr // *Неорган. материалы*, **38**(5), сс. 535-538 (2002).

B.K. Ostafiychuk, I.M.Budzulyak, I.P.Yaremiy, L.S. Yablon

## Structural Transformations in LaGa-Substituted Ferrite-Garnet Films, Conditioned by Action of Laser Irradiation

*Precarpathian National University named after V. Stefanyk,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The research results of surface layers structure of La, Ga-substituted ferrite-garnet films implanted by the fluorine ions (energy of 90 keV, dose of  $2 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$  and  $1 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>) and irradiated by laser both from implanted and from non-implanted sides are presented in the work. The profiles of relative change of interplanar spacing are calculated at these irradiation doses and different geometry of irradiation. The dominant mechanisms of laser irradiation influencing on the behavior of radiation defects are determined. Dependences of crystalline structure of implanted FGF on geometry of laser irradiation are set.